时效温度对 AM355 高强不锈钢耐点蚀性能的影响

高韩蓉[1,2]，杜忠泽 [1]，梁剑雄 [2]，王长军 [2]，胡家齐 [2]
（1.西安建筑科技大学冶金学院，西安 710055
2.钢铁研究总院特殊钢研究所，北京 100081）

摘要：综合运用动电位扫描极化曲线和动电位电化学阻抗谱研究了不同时效温度下 AM355 半奥氏体沉淀硬化不锈钢在 3.5%（质量分数）NaCl 溶液中的点蚀行为。极化曲线的结果表明，时效时间均为 4h 时，时效温度为 350℃的点蚀电位 Eb_{100} 最高，在动电位扫描极化曲线反向扫描过程中，均未出现保护电位 E_P，钢表面产生蚀孔后再钝化能力较差。实验结果显示，时效温度会影响合金元素分布，析出相变化与点蚀电位成反比，到一定温度后，点蚀电位与残余奥氏体变化同步。

关键词：AM355 不锈钢 时效温度 动电位极化曲线 动电位电化学阻抗谱 点蚀行为
中图分类号：TG174.3+6　　文献标识码：A

Influence of aging temperature on the pitting corrosion resistance of AM355 high strength stainless steel

Gao Hanrong[1,2],Du Zhongze[1],Liang Jianxiong[2],Wang Changjun[2]，Jiaqi Hu[2]
(1.Faculty of Metallurgy,Xi’an University of Architecture And Technology,Xi’an 710055,china
2.Institute of Engineering Steels,Central Iron and Steel Research Institute,Beijing 100081)

Abstract：Pitting corrossion behavior of AM355 stainless steel aged at different tempertures in 3.5%NaCl solution studied by potentiodynamic polarization technique and dynamic electrochemical impendance spectrum.The result showed that pitting potential was the highest when aged at 350℃ for 4h,and repassivation potential didn’t appear during reversed scanning for all specimens indicated it is hard to repassive.Experimental results show aging temperature impact on alloy element content,additionally,Eb changes releated to precipitated phase and residual austenite.

Key words：AM355 stainless steel,aging temperture, Eb,alloy element content,precipitated phase.

1 前言

AM355 是一种半奥氏体沉淀硬化不锈钢，胡家齐等[1]研究表明，AM355 高强不锈钢的时效析出类型为 $M_{23}C_6$ 和 $(Cr、Mo)_2N$。由于析出相中富含 Cr、Mo、N，会造成析出相附近产生贫 Cr 与贫 Mo 区域，造成基体组织整体耐蚀性下降。AM355 钢经固溶与冷处理后得到的组织是板条马氏体，再经时效，马氏体板条上会析出弥散强化相，使其具有较高强度和塑韧性，主要应用于航空航天领域。不锈钢之所以具有耐蚀性是基体中的 Cr 与氧化性介质结合在钢的表面形成氧化膜，但氧化膜通常存在薄弱区域，在含 Cl^-的服役环境中，Cl^-穿过钝化膜，深入到金属基体严重时形成蚀孔，点蚀是一种外观隐蔽而破坏性大的局部腐蚀，在实际应用中存在很大的安全隐患，目前已为不锈钢最大的腐蚀失效方式之一。

动电位扫描极化曲线法是应用最广的测量不锈钢孔蚀性能的电化学测试方法，通过点蚀电位的测定反映材料的孔蚀倾向，测量简单快速。动电位电化学阻抗谱（DEIS）可以通过宽频范围的测量得到不同电位下双电层及钝化膜表面覆盖率以及膜层厚度，根据电化学阻抗谱的结果，可以判断钝化膜的破坏过程，为点蚀的发展过程提供了信息[2]。

本文以 AM355 不锈钢为研究对象，使用动电位扫描极化曲线和动电位电化学阻抗谱共同研究了不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的点蚀行为，得到了相同时效时间不同时效温度下，钢的点

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目 2014CB643306

[1] 作者简介：高韩蓉（1991-），女，硕士生，通讯作者：梁剑雄，男，高级工程师，
E-mail:liangjianxiong@nercast.com

蚀电位变化规律以及每个制度下 AM355 钢表面钝化膜的腐蚀过程。

2 实验方法

研究电极为 AM355 不锈钢，实验材料由电渣冶炼+电渣重熔工艺得到，后进行 1040℃×2h 空冷+-73℃×6h 空冷+950℃×0.5h 空冷+-73℃前期预处理后，再进行不同温度下的时效处理，时效处理温度为 350℃，450℃，575℃，675℃，时效时间为 4h。

对不同时效温度后的材料进行 X 射线衍射采用 PANALYTICAL-MPD X 射线衍射仪和物理化学相分析测定析出相类型与数量等。

评价不锈钢耐点蚀性能的方法分为两类[3]：化学浸泡法，如 $FeCl_3$ 浸泡法，用失重，蚀孔数，蚀孔大小评价材料的耐点蚀性能；另一类是电化学测量法，如环状阳极极化曲线可测定特征点蚀电位，电化学阻抗谱可反映亚稳态点蚀的形核、发展。

环状阳极极化曲线测试所用仪器为 CS350 电化学工作站，测试采用标准三电极体系，以饱和甘汞电极作为参比电极。测试溶液为 3.5%NaCl 中性溶液，动电位扫描测试前，除氧并阴极极化以去除表面氧化膜，再进行动电位阳极极化，直到阳极电流密度达到 1000μA/cm^2 立即自动回扫，至出现修复电位为止，实验过程中，每组试验的三个平行试样得到的曲线若有两条或以上重合度较好，则测得的值有效；若都不重合则需重新进行试验，直至重合。

动电位电化学阻抗谱测试时，测试溶液为 3.5%NaCl 中性溶液，温度控制在 30℃±1℃。测试前除氧，待开路电位稳定后进行 DEIS 测试，根据环状阳极极化曲线结果，电位扫描区间为 (OCP-0.20V, Eb100+0.20V)，直流步长为 0.02V，交流幅值为 10mV，频率扫描范围为 10^4～1Hz，每组采集 40 个数据点。

电化学测试前，将 AM355 不锈钢切割成 10mm×10mm×3mm 方块作为电极，非工作面用环氧树脂镶嵌，焊接导线。实验前工作面依次用水砂纸从 200#逐级打磨到 1000#，依次用酒精、丙酮擦拭，经去离子水洗并吹干后，放入干燥皿备用。

3 结果与讨论

3.1 原始微观组织及相分析结果

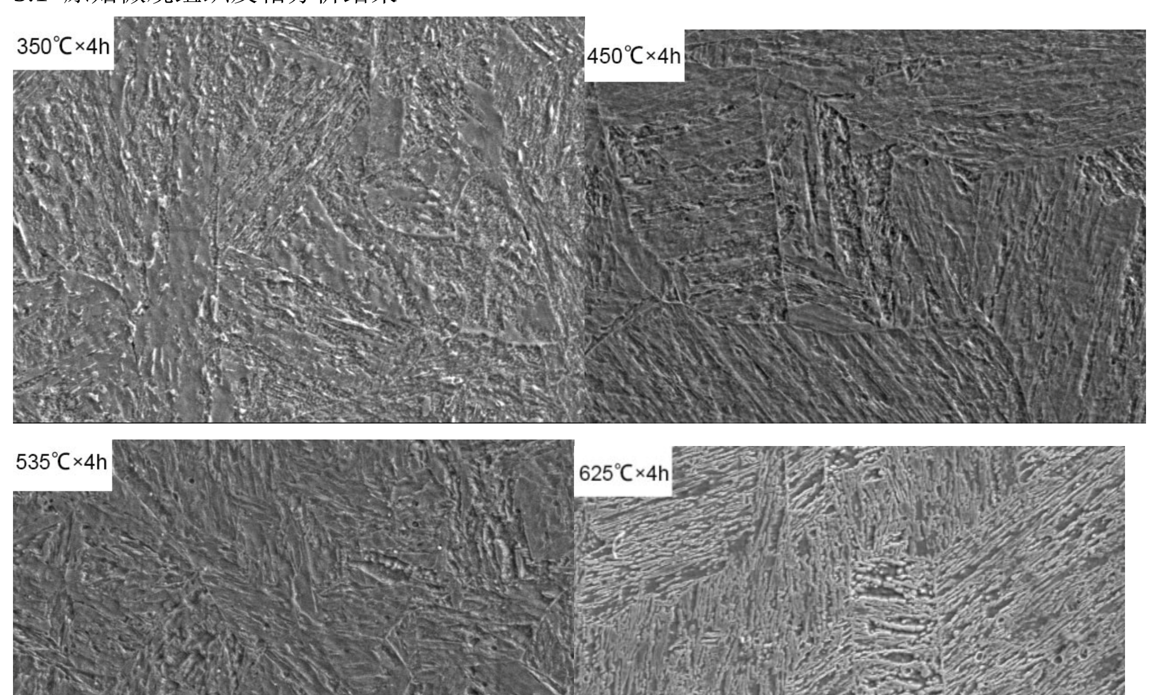


图 1 AM355 在不同时效制度下的微观组织

Fig.1. Microstructure of AM355 stainless steel originally with different aging regulation for 350℃×4h，450℃×4h，575℃×4h，675℃×4h

350℃，450℃，535℃，625℃下基体组织为马氏体加奥氏体复相组织，350℃，450℃时效时，组织为板条马氏体组织，535℃时效时板条马氏体特征在减弱，625℃时效时大量逆转变奥氏体沿原马氏体板条边界近乎平行的分布于基体中，如图 1 所示。AM355 高强不锈钢在 350℃～535℃区间，奥氏体含量基本没有发生变化且保持在较低水平，约为 5%，温度达到 625℃时，奥氏体含量增加至 25%；析出相尺寸变化表现为：450℃～535℃时为（5～60nm）～(20nm～100nm)，625℃<(30nm～160nm)，即随温度升高，析出相尺寸增加。

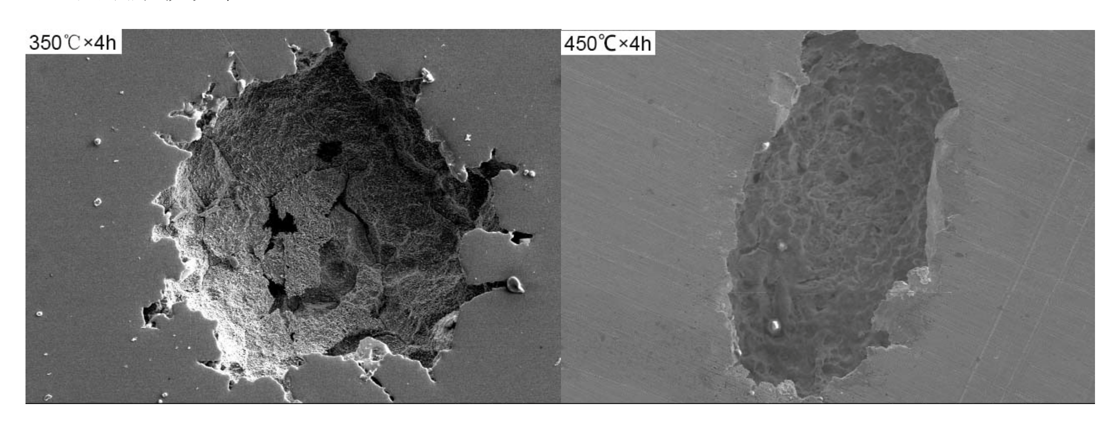
对 AM355 高强不锈钢进行物理化学相分析和 X 射线衍射测定析出相类型与数量，如表 1 所示。

表 1 AM355 高强不锈钢不通时效制度下相分析结果

Heat treatment	precipitated phase	Quantitive analysis results of precipitated phase					wt%	
		Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Σ
350℃×4h		0.579	0.275	0.010	0.061	痕	0.0043	0.929
450℃×4h	α-(Cr,Fe)，$M_{23}C_6$	0.265	0.290	0.005	0.063	痕	0.011	0.634
535℃×4h	$M_{23}C_6$，α-(Cr,Fe)，Cr_2N	0.452	0.998	0.020	0.376	痕	0.057	1.903
625℃×4h	$M_{23}C_6$，M_2C	0.484	1.114	0.014	0.435	痕	0.055	2.102

由表 1 可知，450℃～625℃温度区间，随时效温度增加，析出相中所含 Cr，Ni，Mo 等耐蚀性元素的含量在升高，使得耐蚀性元素在析出相中富集，析出相周围耐蚀性元素含量降低，AM355 高强不锈钢在时效过程中，合金元素分布发生了变化。

3.2 点蚀形貌观察



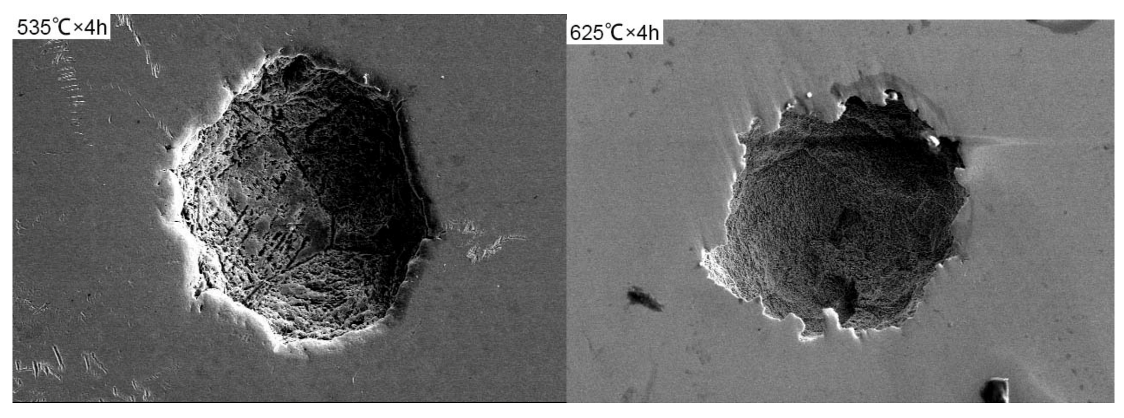


图 2 AM355 钢在 3.5%NaCl 溶液中的点蚀坑形貌

Fig.2. Pitting SEM images of AM355 stainless steel in 3.5% NaCl solution

AM355 钢在 3.5%NaCl 溶液中，先阴极极化去除表面氧化膜，再以 20mV/min 的电位扫描速度进行动电位阳极极化，直至阳极电流密度达到 1mA/cm^2，极化后的 SEM 形貌如图 2 所示，点蚀坑面密度接近。从图 2 可以看出点蚀坑形状接近圆形，350℃×4h 直径大于 200μm，观察可知点蚀坑开口较小，内部较大，点蚀坑呈半封闭型，点蚀坑边缘有丝状腐蚀倾向，蚀坑内部为粗糙的结晶状组织；450℃×4h 的点蚀坑呈椭圆状，蚀坑内部较光滑，535℃×4h 的点蚀坑呈圆形敞口状，直径接近 200μm，点蚀坑边缘较整齐，625℃×4h 的点蚀坑直径接近 200μm，点蚀坑呈半封闭，观察可知点蚀坑深度大于其他制度下的，直径小于 350℃×4h 和 535℃×4h，点蚀坑边缘不规则，但未出现丝状腐蚀倾向。根据以上点蚀坑形状结合蚀孔形成过程的自催化效应，可知 450℃×4h、535℃×4h 制度下点蚀坑在生长过程中闭塞程度较小，与孔外物质交换容易进行，蚀坑横向扩展较快，其横向和纵向生长影响因素需进一步研究。

3.3 动电位极化扫描

点蚀电位的判定根据国家标准（GB/17899-1999）[4]进行，当电流突然增大时，将电流密度为 100μA/cm^2 对应的最正的电位值定义为点蚀电位。图 3 所示为相同时效时间不同时效温度下 AM355 不锈钢在 3.5NaCl%溶液中进行动电位扫描时的阳极极化曲线图。实验过程中，电流流过钝化膜是靠带正电荷的阳离子和负电荷的阴离子离子的迁移实现的，离子迁移形成阳极电流密度。

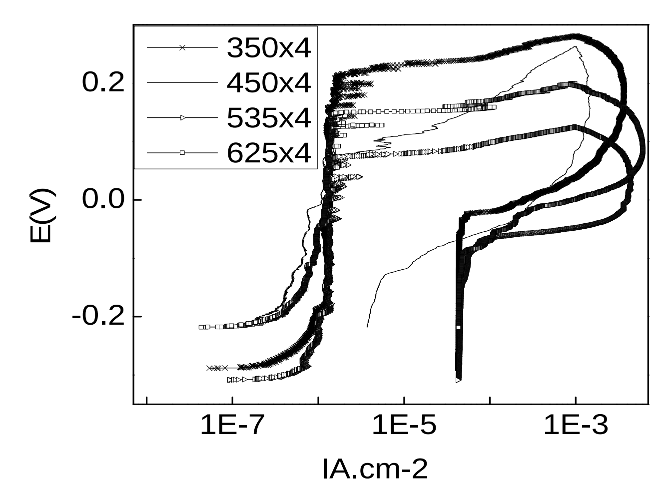


图 3 不同热处理温度下的 AM355 不锈钢的极化曲线

Fig.3. Potentiodynamic polarization curves for AM355 stainless steel with different aging temperture for 4h

表 2 时效时间为 4h 不同时效温度下 AM355 不锈钢的点蚀电位和致钝电流密度

Table2 Pitting potential and passivation current density for AM355 stainless steel with different tempering temperture for 4h

Heat Treatment	Number	Pitting potential *Eb100*,mV
350℃×4h	1#	245
	2#	265
	3#	219.5
450℃×4h	1#	171
	2#	202
	3#	172
535℃×4h	1#	95

	2#	97
	3#	74.0
	1#	170
625℃×4h	2#	155
	3#	145.5

由图 3 可知不锈钢正扫曲线和回扫曲线在 Ecorr-Eb 之间不相交，没有获得点蚀保护电位，说明在一定的电位范围内该热处理制度下钢的点蚀产生后会不断发展，修复能力较差。350℃×4h 极化曲线最靠上方，535℃×4h 的 Eb 最低，极化曲线在最靠下方，结合表 2 所示，350℃×4h 的点蚀电位最高，535℃×4h 的点蚀电位最低，说明 AM355 不锈钢在时效时间为 4h 时，时效温度为 350℃下钢的耐点蚀性能最好。参考相关研究[5]，该阳极极化曲线对应的特征为：

AM355 高强不锈钢经打磨后，置于 3.5NaCl%溶液中，未通电流时在金属表面形成一个阳极和阴极区隔离的腐蚀微电池，金属在溶液中失去电子，变成带正电的离子，这是一个氧化过程，在没有外加电流的情况下，在金属材料表面形成氧化膜。

稳定钝化区（BC 段）：B 点电位为钢的致钝电位，极化电流密度在很宽的范围内保持基本稳定，该区的极化电流密度为维钝电流密度，不锈钢进入稳定钝化区，金属表面生成氧化物，反应式为：

$2Fe^{2+}+3H_2O=Fe_2O_3+6H^{+}+6e^{-}$

过钝化区（CD 段）：C 点对应过钝化电位，在该电位区间内，金属表面钝化膜被破坏，随着电极电位增大，阳极电流密度再次增加，金属阳极溶解，氧化膜会进一步形成更高价态可溶性氧化物

$Fe_2O_3+3H_2O=2Fe(OH)_3$

固态腐蚀产物堆积在蚀孔内部，造成阻塞，此外水解反应生成的 H+,蚀坑内部酸化，腐蚀性更强，极化曲线结果表明，已生成点蚀孔没有发生再钝化，继续发展。

3.4 动电位电化学阻抗谱

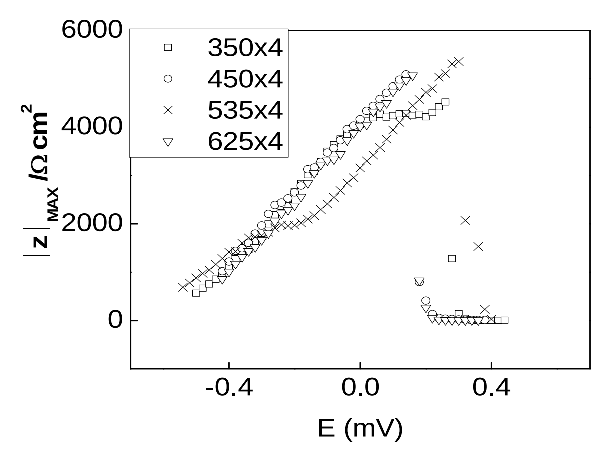


图 4 不同时效温度下 AM355 钢的动电位电化学阻抗谱

Fig.4. Dynamic impendance spectrum for AM355 stainless steel with different aging temperture

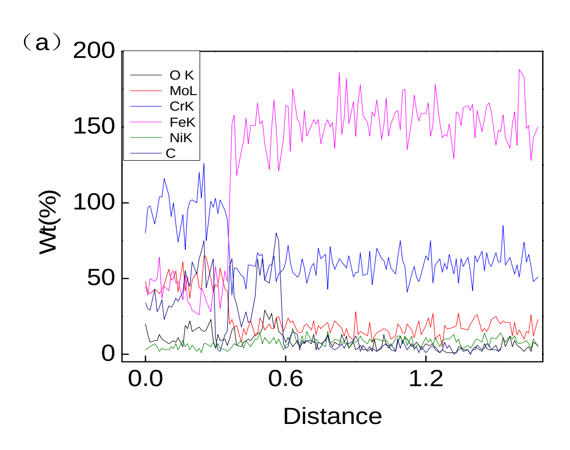
动电位电化学阻抗谱可以反映材料结构与性能的变化，动电位阻抗的模值等于溶液电阻和电荷转移电阻的和[6]，由于溶液中存在大量电解质，因此溶液电阻很小，可以忽略不计。

材料的耐蚀性主要由其钝化膜的致密性和稳定性来决定。由图 4 可知，4 种时效温度下的 AM355 钢在-0.6V~-0.3V 区间，阻抗模值逐渐增加，钝化膜厚度增加，最大阻抗模值接近，在-0.3V~0.1V 区间，阻抗模值持续增加，0.2V 左右，450℃×4h 和 625℃×4h 阻抗模值达到最大，此时钝化膜厚度大于 350℃×4h 和 535℃×4h，钝化膜优先发生破裂，阻抗模值急剧减小。由

此可知，钝化膜厚度大不一定致密性好且稳定。

在实验初期，AM355 不锈钢沉浸在 NaCl 电解质溶液中，金属表面形成氧化膜，当极化电位达到合金的自腐蚀电位，合金进入活性溶解区，随极化电压增大，Cl^-吸附的区域阳极溶解加速，这些区域的阳极极化电流密度增加，当极化电位继续增加到合金的致钝电位，不锈钢进入稳定钝化区，流过金属电极的阳极电流会使得材料表面形成钝化膜，钝化膜的一些表面区域吸附 Cl^-会加速钝化膜溶解，这一过程钝化膜形成与溶解存在动态平衡，在极化曲线上表示为 BC 阳极极化电流密度发生波动，钝化膜电阻 Rf 缓慢增加用图 4 钝化膜最大阻抗$|Z|_{MAX}$[7]所示。钝化膜溶解过程阳极极化电流密度增大，使得金属离子水解产生 H^+并加速 Cl^-运动，使局部区域发生自催化效应，钝化膜不断减薄进入点蚀“诱导期”[8]；在钝化膜局部溶解穿透以后，进入点蚀发展阶段，金属表面钝化膜完整部分其法拉第阻抗可以用成膜电阻 Rf 来表示，在局部钝化膜穿透区域电荷转移电阻 Rct 减小且成膜电阻 Rf 增大，不利于钝化膜的生长，同时钝化膜的致密性会下降，在极化曲线上表现为外加电位不变阳极极化电流密度持续增加，在图 4 阻抗-点位图表现为阻抗达到最大后急剧下降，主要是由于钝化膜减薄，对材料基体的保护作用减弱，反映了材料由钝态到形成稳定蚀孔的动态过程。

3.5 电化学测试后试样表面面扫描分析



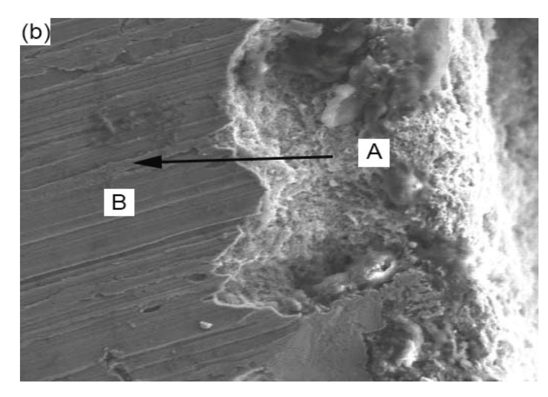


图 5 点蚀坑边缘线扫描结果

Fig.5. Energy dispersive spectrometer of A→B located in pitting corrosion edge as (a) , the SEM image of the pitting corrosion edge as (b)

表 3 点蚀坑边缘 A 和基体 B 处能谱结果

Table 3.Energy dispersive spectrometer of A 、Bspace inside the Pitting corrosion

Element	A Wt%	B Wt%	A At%	B At%
Mo	22.49	3.29	13.90	1.92
Cr	56.40	15.40	63.92	16.64
Fe	18.36	74.49	19.39	74.92
Ni	2.75	6.82	2.79	6.52

图 5a 所示为 625℃×4h 测完极化曲线后的腐蚀坑边缘线扫描结果，线扫描选取位置即图 5b 中黑线位置，扫描方向为图中黑色箭头所示自右向左。图 5a 中给出了 N、Cr、Mo、Ni 在点蚀坑附近的变化趋势，观察图 5a 发现点蚀坑边缘有 C、Cr、Mo 富集，点蚀坑边缘可能存在富 Cr、Mo 碳化物，随着与点蚀坑距离增加，Cr、Mo 含量降低，即点蚀坑附近贫 Cr 和 Mo，耐蚀性元素如 Cr 和 Mo 贫乏会引起 AM355 钢表面产生局部点蚀[9]，由不锈钢点蚀当量公式 PRE=1×Cr%+3.3×Mo%+16N%可知，Cr、Mo、N 含量会显著影响 AM355 钢的耐点蚀性能。时效温度对 AM355 钢的影响结果表现为，随时效温度升高析出相含量增加[10]，材料内部缺陷增加，增加了 Cl^-向缺陷处迁移引起水解作用使得侵蚀性环境形成的几率增大。可得出结论，时效温度

是通过影响析出相分布来影响钢的耐点蚀性能，具体影响表现为析出相富含 Cr、Mo 使得析出相附近基体耐蚀性元素贫乏导致 AM355 钢的耐点蚀性能降低。

点蚀坑边缘 A 处和基体 B 处对应的各合金元素含量如表 3 所示，对比点蚀坑边缘和基体各元素含量发现，点蚀坑边缘处 C、Cr、Mo 含量高于基体，且 C 含量远远大于 Fe 含量，Cr 含量显著高于 Fe 含量，与线扫描结果吻合，耐蚀性元素富集区附近点蚀坑的形成可归因于其附近存在贫 Cr、Mo 区，点蚀坑边缘可能存在富 Cr、Mo 碳化物析出，使其周围 Cr、Mo 减少并引起局部耐腐蚀性能下降。

3.6 讨论

AM355 高强不锈钢由真空冶炼+电渣重熔技术得到，钢中的夹杂物较少，夹杂物引起点蚀可能性较小。通过动电位阳极极化曲线和动电位电化学阻抗谱测试方法研究发现，在 350℃～535℃温度区间，AM355 钢的耐点蚀性能随温度升高先降低，450℃是分界点，结合相分析结果可知该温度区间，点蚀电位变化规律与析出相中合金元素含量变化成反比，AM355 钢的耐点蚀性能降低可归因于在时效过程中，析出相的出现导致局部合金元素重新分布，形成耐蚀性元素的富集区与贫乏区，合金元素贫乏区易发生点蚀。

535℃~625℃点蚀电位升高，钢的耐点蚀性能提高，参考相关研究[11]，该温度区间析出相含量持续增加且奥氏体含量由 5%增长至 25%，此外，在 570℃~625℃温度区间残余奥氏体含量急剧增加，研究表明[12]，N 在奥氏体中的溶解度很高，N 含量降低会降低 Cr 在钢中的扩散系数并抑制或延缓钢中金属间化合物的析出，降低点蚀生长几率。同时，奥氏体形成时，奥氏体形成元素 Ni 元素会扩散同时伴随着 Cr 的扩散，会降低碳化物附近的贫 Cr 程度，且 C 是奥氏体形成元素，残奥形成时会消耗 C，减小碳化物形成时富集 Cr、Mo 的程度。残奥的形成从点蚀的萌生和点蚀的发展两个方面提高了钢的耐点蚀性能，其对耐蚀性的影响机理还需进一步研究。此外，随着时效温度升高，组织以及合金元素的扩散能力增强，组织以及合金元素分布更趋于均匀，有利于改善钢的耐点蚀性能。

4 结论

1.时效温度通过影响析出相中合金元素含量变化，以及残余奥氏体含量引起 AM355 高强不锈钢的耐点蚀性能发生变化。

2.通过动电位极化曲线测试研究发现，AM355 钢在时效时间为 4h，于 350℃~535℃温度区间随温度升高点蚀电位持续降低，从 219.5mv 降到 74mv，与析出相中合金元素含量变化趋势相反。结合分析 DEIS 可知钝化膜从形成到破裂的动态过程，AM355 钢表面的钝化膜厚度大，其耐点蚀性能不一定好。

3.AM355 高强不锈钢在时效时间为 4h，随时效温度升高至 625℃，材料中残余奥氏体含量与点蚀电位变化一致，均增加，归因于残余奥氏体从点蚀的萌生和发展两方面提高了 AM355 高强不锈钢的耐点蚀性能。

参考文献

[1] Hu J Q, Liu R P, Liang J X, Effect of aging treatment on microstructure and mechanical properties of AM355 steel[J]. Heat Treat. Met., 2016,41(1):58

(胡家齐，刘荣佩，梁剑雄等，时效处理对 AM355 钢组织和力学性能的影响[J].金属热处理.2016,41(1):58)

[2] Du N,Ye C,Tian W M. 304 Stainless steel pitting behavior by means of electrochemical impedance spectroscopy[J]. J. Mater.Eng., 2014.(6)：68

(杜楠，叶超，田文明等，304 不锈钢点蚀行为的电化学阻抗谱研究[J].材料工程.2014.(6)：68)

[3] Yang W, Gu J X, Li Q Y, The local corrosion of metals[M],Beijing: Chemical Industry Press.1995.

(杨武，顾濬祥，黎樵燊，金属的局部腐蚀[M].北京:化学工业出版社.1995)

[4] GB/T17899-1999.Method of pitting potential measurement for stainless steels[S].

(GB/T17899-1999.不锈钢点蚀电位测量方法[S].)

[5] Sun M,Electrochemical and stress corrosion cracking behaviors of new ultra-high strength steels in simulated marine atmospheric environment[D].Beijing:University of Science and Technology Beijing,2012.
(孙敏，新型超高强度钢模拟海洋大气环境电化学及应力腐蚀研究[D].北京:北京科技大学，2012)
[6] Jia Z J, Du CW, Li CT,et al, Study on pitting process of 316L stainless steel by means of staircase potential electrochemical impedance spectroscopy[J]Int. J.Miner.,Metall. Mater.,2011.18(1):48
[7] cheng XQ, li CT, dong CF,et al.Constituent phases of the passive film formed on 2205 stainless steel by dynamic electrochemical impedance spectroscopy[J].Int. J.Mine.Metall. Mater.,2011.18(1):42-47.
[8] CaoC N, ZhangJ Q, An Introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M].Beijing:Science press,2002.
(曹楚南，张鉴清.电化学阻抗谱导论[M].北京:科学出版社，2002)
[9] Nagarajan S., Karthega M, Rajendran N..Pitting corrosion studies of super austenitic stainless steels in natural sea water using dynamic electrochemical impedance spectroscopy[J].J.Appl.Electrochem.,2007.37:195
[10] Wang Y,Tang Y,Xie C S, he Application of the electrochemical impedance spectroscopy in the materials researches[J]J.Mater.Rev,2011,25(11):5
(王芸，汤滢，谢长生等，电化学阻抗谱在材料研究中的应用[J].材料导报，2011，25(11):5)
[11] Hu J Q, Liu R P, Liang J X, Effects of intermediate treatment on microstructure and mechnical properties of AM355 stainless steel[J].Heat Treat. Met., 2015,40(6):58
(胡家齐，刘荣佩，梁剑雄等，调整处理对AM355不锈钢微观组织与力学性能的影响[J].金属热处理.2015,40(6):58)
[12] LeiX W, Feng YR,Zhang J X,et al.Impact of Reversed Austenite on the Pitting Corrosion Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel[J].Electrochim. Acta, 2016,191:640